



(13) **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 199 42 796 A 1**

(5) Int. Cl.⁷:
C 11 D 17/00
C 11 D 3/08

(21) Aktenzeichen: 199 42 796.8
(22) Anmeldetag: 8. 9. 1999
(43) Offenlegungstag: 5. 10. 2000

DE 199 42 796 A 1

(65) Innere Priorität:
199 13 434. 0 25. 03. 1999
(71) Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Volk, Harald, Dr., Mondercange, LU; Pütz, Mike,
Capellen, LU; Jeschke, Peter, Dr., 41468 Neuss, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Builder-haltige Tablette
(57) Builder-haltige Tabletten, die ein Additiv enthalten, welches ein kristallines schichtförmiges Natriumsilicat und eine copolymere Polycarbonsäure enthält, können ohne die Verwendung von zusätzlichen Tablettierhilfsmitteln bzw. zusätzlichen Sprengmitteln hergestellt werden und weisen dennoch ein vergleichbares Auföseverhalten wie Tabletten auf, bei denen derartige Komponenten einzeln zugegeben werden, die jedoch zusätzlich Tablettierhilfsmittel und Sprengmittel enthalten. Darüber hinaus können derartige Tabletten mit vergleichbarer Härte bei niedrigeren Preßdrücken erhalten werden. Insbesondere Wassererhärtungstabletten können so einen besonders hohen Wirkstoffgehalt aufweisen, da die Verwendung von Hilfsmitteln, die nicht zur Wassererhärtungsfunktion beitragen, weitgehend unterbleibt.

DE 199 42 796 A 1

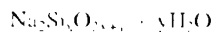
Die Erfindung betrifft bußförmige Tabletten, die kristalline Schichtsilicate enthalten und sich zum Waschen bzw. Reinigen bzw. zur Wasserenthärtung eignen.

- 5 Tabletten besitzen gegenüber pulverförmigen Mitteln eine Reihe von Vorteilen, wie eine einfache Dosierung und geringen Bedarf an Verpackungsvolumen. Probleme ergeben sich jedoch dadurch, daß zur Erreichung einer hinreichenden Form- und Bruchbeständigkeit beim Verpressen der pulverförmigen Bestandteile verhältnismäßig hohe Preßdrücke angewendet werden müssen. Aufgrund der starken Verfestigung weisen derartige Tabletten dann vielfach unzureichende Zertalls- und Loseeigenschaften bei der Anwendung auf. Um derartige Probleme in den Griff zu bekommen, werden in der Regel Tablettenhilfsmittel den eigentlichen Wirksubstanzen zugesetzt. Dabei handelt es sich beispielsweise um Polyethylenglykole, typischerweise mit Molmassen von 1000 bis 6000 g/mol, die üblicherweise 2 bis 6 Gew.-% der gesamten Tablettenrezeptur ausmachen. Um ein schnelles Auflösen der Tabletten zu ermöglichen, werden darüber hinaus sogenannte Sprengmittel zugesetzt. Derartige Sprengmittel, die üblicherweise in Mengen von 3 bis 30 Gew.-% der Tabletten eingesetzt werden, sind beispielsweise mikrokristalline Cellulose, oder quellbare synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon. Sowohl bei den Tablettenhilfsmitteln als auch bei den Sprengmitteln handelt es sich dabei um Zusätze, die selbst nicht zur Wirkung der jeweiligen tablettierten Mittel beitragen. Daher setzen diese Zusätze den Wirkstoffgehalt der Tabletten herab.

Dementsprechend besteht nach wie vor der Bedarf nach Wirkstoffen, die gleichzeitig als Tablettenhilfsmittel bzw. Sprengmittel fungieren und so den Einsatz besonderer Tablettenhilfs- und Sprengmittel überflüssig machen.

- 10 Jetzt wurde gefunden, daß in Tabletten, in denen kristalline Schichtsilicate und bestimmte Copolymere in Form eines geeigneten hergestellten Compounds enthalten sind, ohne den Einsatz solcher weiterer Hilfsmittel auskommen und dennoch bei verhältnismäßig niedrigen Preßdrücken unter Erhalt ihrer Bruchresistenz hergestellt werden können. Dabei weisen die Tabletten auch ohne den Einsatz gesonderter Sprengmittel ein hervorragendes Loseverhalten auf.

- Tabletten, die kristalline Schichtsilicate enthalten, sind an sich lange bekannt. In der Patentanmeldung WO 95/21908 werden bereits Tabletten beschrieben, die amorphe, teilkristalline und/oder kristalline schichtförmige Natriumsilicate der Formel



- 15 in Mengen von 2 bis 100 Gew.-% enthalten, wobei x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist. Eine in der Anmeldung beschriebene Wasserenthärtungstablette enthält beispielsweise 20 bis 80 Gew.-% der kristallinen Schichtsilicate sowie ggf. bis zu 80 Gew.-% Zeolith und/oder Phosphat, ggf. bis zu 50 Gew.-% Polycarboxylat, bis zu 15 Gew.-% polymere Polycarboxylate und bis zu 30 Gew.-% Tenside. Die in einem Beispiel angegebene Tablette enthält dabei Methylhydroxypropylcellulose als Sprengmittel.

- 20 Aus der EP-A-812 808 sind Wasserenthärtungstabletten bekannt, die bis zu 45 Gew.-% kristalline Schichtsilicate enthalten können, wobei sie darüber hinaus eine polyfunktionelle Carbonsäure oder ihr Salz, Carbonat und/oder Bicarbonat und Polymer enthalten. Weiter enthalten die Tabletten 1 bis 6 Gew.-% Bindemittel sowie bis zu 15 Gew.-% Sprengmittel.

- Jetzt wurde gefunden, daß Tabletten, die neben anderen Inhaltsstoffen ein granuläres Additiv enthalten, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silicat und (co-)polymere Polycarbonsäure enthält, auch ohne den Einsatz zusätzlicher Tablettenhilfsmittel oder Sprengmittel bei moderaten Preßdrücken hergestellt werden können und leicht löslich sind.

- 40 Ein erster Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend Tabletten, die Buildersubstanzen und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten, oder Phasen derartiger Tabletten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein pulverförmiges bis granuläres Additiv enthalten, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silicat der allgemeinen Formel (I)



- 50 worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22 ist und y eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure enthält, wobei die Tabletten jedoch kein zusätzliches Sprengmittel, das keine Builderswirkung aufweist, und maximal 2 Gew.-% zusätzliches Tablettenhilfsmittel enthalten.

- Derartige kristalline schichtförmige Silicate der Formel (I) werden von der IUPAC (Chemical Group) unter dem Namen dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Zu nennen sind hier beispielsweise Na-SKS-1 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O; Kenyanit), Na-SKS-2 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O; Magadinit), Na-SKS-3 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O) oder Na-SKS-4 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O; Makinit).

- 55 Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind Mittel, die kristalline Schichtsilicate der Formel (I) enthalten, in denen x für 2 steht. Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-2 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-3 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-4 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-5 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-6 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-7 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-8 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-9 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-10 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-11 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-12 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-13 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-14 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-15 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-16 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-17 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-18 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-19 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-20 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-21 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-22 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-23 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-24 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-25 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-26 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-27 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-28 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-29 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-30 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-31 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-32 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-33 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-34 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-35 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-36 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-37 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-38 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-39 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-40 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-41 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-42 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-43 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-44 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-45 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-46 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-47 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-48 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-49 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-50 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-51 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-52 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-53 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-54 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-55 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-56 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-57 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-58 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-59 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-60 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-61 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-62 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-63 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-64 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-65 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-66 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-67 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-68 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-69 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-70 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-71 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-72 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-73 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-74 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-75 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-76 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-77 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-78 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-79 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-80 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-81 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-82 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-83 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-84 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-85 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-86 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-87 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-88 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-89 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-90 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-91 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-92 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-93 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-94 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-95 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-96 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-97 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-98 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-99 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O), Na-SKS-100 (Na₂Si₂O₇ · xH₂O).

Methacrylsäure bzw. deren Copolymere mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Acrolein, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinyllessigsäure, Allylessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Methacrylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphorgruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethylpropylphosphonsäure und deren Salze sowie Hydroxyethylmethacrylsulfate, Allylsulfate und Allylalkoholphosphate. Derartige Polymere werden beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-23 57 03, DE-A-44 39 975 und den europäischen Patentanmeldungen EP-A-1 075 820 oder EP-A-0 451 518 beschrieben.

Bevorzugte (Co-)Polymere weisen eine mittlere Molmasse von 1000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise von 2000 bis 75000 g/mol und insbesondere von 2000 bis 35000 g/mol auf. Der Neutralisationsgrad der Säuregruppen liegt vorteilhafterweise bei 0 bis 90%, vorzugsweise bei 10 bis 80% und insbesondere bei 30 bis 70%.

Zu den geeigneten Polymeren zählen vor allem auch Homopolymere der Acrylsäure und Copolymere der (Meth-)Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid.

Weitere geeignete Copolymere leiten sich von Terpolymeren ab, die sich durch Polymerisation von 10 bis 70 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen bzw. deren Salzen, 20 bis 85 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen bzw. deren Salzen, 1 bis 50 Gew.-% einfach ungesättigten Monomeren, welche nach der Vernetzung Hydroxylgruppen an der Polymerkette freisetzen, und 0 bis 10 Gew.-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren erhalten lassen. Für die erfindungsgemäße Anwendung wird eine Vernetzung der einfach ungesättigten Monomere, welche nach der Vernetzung eine Hydroxylgruppe an der Polymerkette freisetzen, im sauren Milieu bevorzugt. Produkte der vorstehend genannten Art sind in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 00 772 und DE-A-195 16 957 bzw. in der WO-A-94/15978 beschrieben.

Ebenfalls geeignet sind Protopolymerisate von Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden und modifizierten Polysacchariden, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-40 03 172 und DE-A-44 15 623 beschrieben werden. Die in der europäischen Patentanmeldung offenbarten Protopolymerisate mit Proteinen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, insbesondere mit modifizierten Proteinen, sind ebenfalls gut geeignet.

Aus der Gruppe der Protopolymerisate werden bevorzugt Copolymerisate aus Zucker und anderen Polyhydroxyverbindungen und einer Monomermischung der folgenden Zusammensetzung eingesetzt: 45 bis 90 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäure oder Mischungen von C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren und/oder deren Salze mit einwertigen Kationen, 4 bis 55 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Monosäuregruppen enthaltende Monomere, monoethylenisch ungesättigte Schwefelsäureester, Vinylphosphonsäure und/oder die Salze dieser Säuren mit einwertigen Kationen sowie 0 bis 30 Gew.-% wasserlösliche, monoethylenisch ungesättigte Verbindungen, die mit 2 bis 50 Mol Alkylenoxid pro Mol monoethylenisch ungesättigter Verbindung modifiziert sind. Solche Verbindungen werden in der DE-A-42 21 381 und in der DE-A-43 43 993 beschrieben.

Weitere geeignete Polymere sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Derivate in nicht oder nur teilneutralisierter Form. Üblicherweise fallen die Polyasparaginsäuren in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze an. Man kann sich hieraus die nicht oder nur teilweise neutralisierten Produkte durch Zugabe entsprechender Mengen organischer oder anorganischer Säuren und gegebenenfalls Abtrennung der entstehenden Salze gewinnen.

Solche Produkte lassen sich auch durch die thermische Umsetzung von Maleinsäure und Ammoniak oder durch die Kondensation von Asparaginsäure und die anschließende Hydrolyse des entstandenen Polysuccinimids erhalten. Die Herstellung derartiger Produkte wird beispielsweise in der DE-A-36 26 672, DE-A-43 01 114, DE-A-44 27 287, EP-A-0 612 784, EP-A-0 644 257 und der WO-A-92/14753 beschrieben.

Besonders geeignet sind auch Protopolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren auf Salze der Polyasparaginsäure, wie sie üblicherweise bei der zuvor beschriebenen Hydrolyse des Polysuccinimids anfallen. Hierbei kann auf die sonst notwendige Zugabe von Säure zur Herstellung der nur teilneutralisierten Form der Polyasparaginsäure verzichtet werden. Die Menge an Polyasparat wird üblicherweise so gewählt, daß der Neutralisationsgrad aller im Polymerisat eingebauten Carboxylgruppen 80%, vorzugsweise 60% nicht überschreitet. Produkte der genannten Art werden in der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/01486 näher beschrieben.

Die Mengen, in welchen die nicht oder nur teilweise neutralisierten (co-)polymeren Polycarboxylate in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sind, werden bedingt durch den Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Builder-Additive im Enden Gehalt an diesen Polymeren.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Builder-Additiv enthält das kristalline schichtartige Silicat der Formel (1) und die (co-)polymeren Polycarbonsäure vorzugsweise in Gewichtsverhältnissen von 40 bis 100, insbesondere von 42 bis 200, wobei Verhältnisse von 70 bis etwa 300, bevorzugt von 100 bis 200, ebenfalls vorteilhaft sein können. Der Wassergehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Builder-Additive liegt vorzugsweise bei 4 bis 20 Gew.-%, wobei der obere sinnvolle Wert für den Wassergehalt davon abhängig gemacht wird, daß das Builder-Additiv auch nach Lagerung bei erhöhten Temperaturen von beispielsweise 40°C noch stabil und nicht abfließfähig sein soll und nicht verschlimpen soll. Es hat sich gezeigt, daß der untere Wert für den Wassergehalt, das Lösungsverhalten des Builder-Additivs beeinflusst. Aus Gründen der höheren Löseschwindigkeit des Builder-Additivs sind deshalb Additive bevorzugt, welche 5 bis 15 Gew.-% Wasser und insbesondere 7 bis 12 Gew.-% Wasser aufweisen. Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgt bei einer Temperatur von 140°C und einer Dauer von 4 Stunden.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Builder-Additive kann durch ein katalytisches Zerkleinern des kri-

pH-Werten der eingesetzten Polymerlösung von kleiner als 4 ein Teil der Natriumionen der Silicate gegen Protonen ausgetauscht wird. Das Silicagerüst mit seiner Schichtstruktur und der überwiegende Teil der Natriumionen bleiben jedoch unverändert. Dies führt dazu, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Builder-Additive nur eine leicht verringerte Ausgangsalikalität, aber eine deutlich geringere Restalkalität (als gegenüber dem reinen kristallinen schichtförmigen Silicat der Formel (I)) aufweisen. Die Restalkalität kann dabei durch den Gehalt der Additive an Polymeren entsprechend eingestellt werden. Das Builder-Additiv kann daher in den maschinellen Geschirrspülmitteln als Puttersubstanz eingesetzt werden.

Die Builder-Additive können hohe Mengen an (co-)polymere Polycarbonsäure enthalten, wobei Mengen zwischen 2 und 4 Gew.-% bevorzugt und Mengen zwischen 5 und 30 Gew.-% besonders bevorzugt und Mengen zwischen 1 und 25 Gew.-% ganz besonders bevorzugt sind. Der Gehalt der Builder-Additive an den kristallinen schichtförmigen Silicaten der Formel (I) beträgt vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 65 bis 85 Gew.-%. Das Calciumbindevermögen der Additive liegt vorzugsweise oberhalb von 185 mg CaCO₃/g. Der pH-Wert einer 1 Gew.-%igen wässrigen Lösung liegt bei 20°C vorzugsweise oberhalb von 10, aber unterhalb von 12. Das Schüttgewicht der erfindungsgemäß eingesetzten Additive variiert je nach der Art seiner Herstellung und liegt üblicherweise im Bereich von oberhalb 400 bis etwa 700 g/l. Während reines kristallines schichtförmiges Silicat der Formel (I) wie SKS6[®] ablieherweise sehr feinteilig anfällt und auch hohe Mengen an Staubanteilen aufweist, ist das erfindungsgemäß eingesetzte Builder-Additiv ein grobkörnigeres Pulver bis Agglomerat/Granulat, welches feinteiliger ist, wenn es in der Wirbelschicht hergestellt wurde, und grobkörniger, wenn es beispielsweise in einem Hochgeschwindigkeitsmischer hergestellt wurde. Grobkörnigere Additive weisen beispielsweise eine mittlere Teilchengröße (d₅₀) von etwa 450 bis 900 µm auf, während feinteiligere Additive eine mittlere Teilchengröße (d₅₀) zwischen etwa 280 und 330 µm aufweisen. Aber selbst bei den feinteiligen Additiven ist der Staubanteil wesentlich geringer als bei den handelsüblichen reinen kristallinen schichtförmigen Silicaten der Formel (I), insbesondere als bei SKS6[®].

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Tabletten an diesen Builder-Additiven ist in einem weiten Rahmen variiertbar und hängt von der gewünschten Funktion der Tabletten ab. Übliche Gehalte an diesen Builder-Additiven liegen bei ungefähr 20 bis 60 Gew.-%, wobei Gehalte von 25 bis 55 Gew.-% und insbesondere bis 45 Gew.-% bevorzugt sind.

Als Sprengmittel, die im Sinne der Erfindung in den Tabletten oder den Tablettenphasen nicht enthalten sein sollen, werden Hilfsstoffe angesehen, welche den Lösungs- oder Zerfallsprozeß in der wässrigen Anwendungsphase positiv beeinflussen, die jedoch ansonsten keine Wirkung im Sinne des tablettierten Mittels als Builder aufweisen.

Unter Tabletten Sprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (6. Auflage, Bd. I, S. 4440) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen. Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wassereintritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt.

Altbekannte Sprengmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Diese Systeme besitzen jedoch neben der Sprengwirkung eine Builderwirkung und gehören daher ausdrücklich nicht zu den Sprengmitteln, die keine Wirkung im Sinne des tablettierten Mittels aufweisen, und können dementsprechend in den erfindungsgemäßen Tabletten oder Tablettenphasen durchaus enthalten sein. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung enthalten sogar große Mengen an organischen Carbonsäuren und Carbonaten. Bei diesen bevorzugten Ausführungsformen handelt es sich dabei um Wasserenthärtertabletten, die weiter unten noch ausführlich beschrieben werden.

Quellende Sprengmittel, die erfindungsgemäß nicht enthalten sein sollen, sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate.

Insbesondere sollen in den erfindungsgemäßen Tabletten bzw. Tablettenphasen keine Sprengmittel auf Cellulosebasis enthalten sein. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung (C₆H₁₀O₅)_n auf und stellt formal betrachtet ein β-1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Mit Sprengmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymerologische Reaktionen aus Cellulose erhalten sind, gemeint. Solche durch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen (z.B. Aldehyd) oder ein Sauerstoffatom gebunden sind, einzeln oder ersetzt werden, lassen sich als Cellulose-Derivate einreihen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Ammocellulosen. Derartige Verbindungen weisen zwar durchaus Wirkungen im Sinne des tablettierten Mittels auf, insbesondere wenn es sich bei den Mitteln um ein Waschwaschmittel handelt, sind in der erfindungsgemäßen Tabletten- oder Tablettenphasen vorzugsweise jedoch dennoch nicht enthalten. Als weiteres Sprengmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose genannt werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorpheren Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nichtvollständige Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrokristallinen Cellulose

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Waschwaschmittel eine oder mehrere Komponenten, die als Dispersionsmittel wirken, wie insbesondere kurzkettenige Polymere, wie zum Beispiel Methylcellulose, oder auch Tenside, wie zum Beispiel

innole, zu nennen.

Unter den unerwünschten Tablettierhilfsmitteln sind insbesondere Polyethylenglykole mit Molmassen aus dem Bereich 1000 bis 10000 g/mol, Stärke, Cellulose, Stärke- und Cellulosederivate, aber auch Gelatine und Polyvinylpyrrolidon zu nennen. Einige Waschmittelinhaltsstoffe, wie bestimmte flüssige bis pastöse nichtionische Tenside, fungieren ebenfalls als Tablettierhilfsmittel. Diese können in erfindungsgemäßen Tabletten, wenn die beabsichtigte Wirkung der Tabletten als Waschmittel es erfordert, enthalten sein, als Tablettierhilfsmittel sind sie dabei jedoch nicht erforderlich. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind daher auch frei von solchen nichtionischen Tensiden.

Tabletten oder Tablettenphasen mit diesen Inhaltsstoffen können bei moderaten Pfordrücken gepreßt werden und zeigen dennoch eine hohe Kantenabriebfestigkeit. Dabei sind die Tabletten gut löslich, wobei der die Löslichkeit der von aus dem Stand der Technik bekannten Tabletten, die sowohl größere Mengen Tablettierhilfsmittel als auch die oben beschriebenen Sprengmittel, enthalten können, zumindest vergleichbar ist. Im Gegensatz zu diesen erlauben die erfindungsgemäßen Tabletten oder Tablettenphasen einen sehr hohen Wirkstoffgehalt, da hier eben diese Sprengmittel nicht bzw. die beschriebenen Tablettierhilfsmittel nur in sehr geringen Mengen enthalten sind.

Neben den bereits beschriebenen Bestandteilen können die Tabletten weitere Inhaltsstoffe enthalten. Dies können vorzugsweise Substanzen sein, die (Co-)bauildereigenschaften aufweisen. So können in den Tabletten auch die bereits aufgeführten Builder, kristalline Natriumsilicatesilicate und polymere Polycarbonsäuren, zusätzlich zu dem Additiv auch in getrennter Form erhalten sein. Insbesondere kann dies der Fall sein, wenn die Tabletten mehrere "Phasen" oder "Schichten" aufweisen, die in sich homogen zusammengesetzt sind. Bei solchen Mehrphasentabletten kann es bevorzugt sein, wenn sich die verschiedenen Phasen, die unterschiedliche Wirkstoffe enthalten können, unterschiedlich schnell auflösen. Dementsprechend kann es bevorzugt sein, nur in einer erfindungsgemäßen Phase das Additiv einzusetzen, während die andere Phase fein- oder ein anderes Sprengmittel enthält. Dabei kann es jedoch durchaus erwünscht sein, wenn die andere(n) Phase(n) die gleichen Buildersubstanzen enthalten, jedoch in einer Form, die nicht die Sprengwirkung des Additivs aufweist.

Dabei können die erfindungsgemäßen Tabletten auch weitere Builder und Cobuildersubstanzen enthalten.

Bei weiteren Buildersubstanzen handelt es sich dabei in erster Linie um: Aluminosilicate und Phosphate. Dabei handelt es sich bei dem Aluminosilicat vorzugsweise um feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser erhaltende Zeolith, insbesondere Zeolith A, X und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP[®] (Handelsprodukt der Firma Crosfield) eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith Y sowie Mischungen aus A, X, Y und/oder P. Eine derartige Mischung aus Zeolith A und Zeolith X befindet sich beispielsweise unter der Bezeichnung Vegbond AX[®] (La. Condea Augusta S.p.A.) im Handel. Der Zeolith kann als sprühtrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese gerätige Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxilierten C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxilierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Zu den möglichen Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul Na₂O : SiO₂ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Röntgenbeugungsexperimenten verwischene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergelassen aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 01 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate.

Selbstverständlich stünde ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden soll. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Triphosphosphate. Ihr Gehalt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, daß insbesondere Triphosphosphate schon in geringen Mengen bis max. 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen. Bevorzugt kann es dabei auch sein, Phosphat in Form des in der älteren Deutschen Patentanmeldung DE 198 59 807 6 beschriebenen Phosphat-Compounds einzusetzen.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind neben den erfindungsgemäßen eingesetzten polymeren Polycarbonsäuren beispielsweise auch die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren Sol-

gungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

- Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Poly-carbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in den europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polycarbonsäuren wie Glucensäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

- Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N-disuccinat (EDDS), dessen Synthese beispielsweise in US 3 158 615 beschrieben wird, bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerinsuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4 524 009, US 4 639 325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicahaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

- Weitere tauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

- Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentmethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

- Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erda-kationen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Tabletten um Wasserenthärtertabletten. Solche Tabletten enthalten einen sehr hohen Anteil Buildersubstanzen. Dabei bestehen bevorzugte Wasserenthärtertabletten zu 60 bis 100 Gew.-%, in besonders vorteilhaften Ausführungsformen sogar zu über 80 Gew.-%, aus Builder und Cobuildersubstanzen. Obwohl in diesen Buildertabletten auch Aktivstoffgehalte von über 90 Gew.-%, insbesondere über 95 Gew.-%, bevorzugt sind, können diese nur schwer erreicht werden, da durch die einzelnen Inhaltsstoffe auch Wasser mit in die Tabletten eingebracht wird.

- Inbesondere bevorzugt sind dabei solche Wasserenthärtertabletten, die ein bereits weiter oben beschriebenes Carbonat/Polycarbonsäure-System enthalten. Derartige Wasserenthärtersysteme reagieren bei Wasserkontakt spradelnd miteinander, tragen so zum Zerfall der Tabletten bei, Enthärten das Wasser und lösen sich zudem Rückstandsfrei auf. Dabei kann als Carbonat jedes Alkalicarbonat, -bicarbonat oder -sesquicarbonat, allein oder in Mischungen tritt, anderen, eingesetzt werden. Insbesondere bevorzugt ist jedoch die Verwendung von Bi- und Sesquicarbonaten. Unter Polycarbonsäuren werden in diesem Zusammenhang solche Carbonsäuren verstanden, die mehr als eine Säurefunktion tragen, beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Amino-carbonsäuren, Nitrotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugt sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen. Diese Säuren können auch ganz oder teilweise in Form ihrer Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Wasserenthärtertabletten enthalten daher 10 bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, derartiger Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäuresalze und 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 45 Gew.-%, Alkalicarbonat, -bicarbonat oder -sesquicarbonat.

- In einer anderen Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Tabletten um Waschmitteltabletten. Derartige Tabletten können vorzugsweise grenzflächenaktive Substanzen enthalten. Diese grenzflächenaktiven Substanzen stammen aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, zwittrionischen oder kationischen Tenside, wobei in solche Tenside aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums deuthier bevorzugt sind.

- Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₁₂-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate und Gemische aus Arom- und Hydroxyalkylsulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂- α -Monosulfonieren mit end- oder innerständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer oder saurer Hydrolyse der Sulfomerangsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkamsulfonate, die als C₁₂-Alkanen beispielsweise durch Sulfchloromierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfoniersäuren (Estersulfonaten), z. B. die α -sulfonierten Methylester der p-

Als Alkylarylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokostettalkohol, Talstettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder der C_{12} - C_{18} -Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Wenn bevorzugt sind Alkylarylsulfate der genannten Kettenlängen, welche einen symmetrischen, auf petrochemischen Basis hergestellten geräktigten Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von petrochemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{18} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{18} -Alkylsulfate sowie C_{12} - C_{18} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß der US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,175,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAX[®] erhalten werden können, sind geeignete Anionenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geräktigten oder verzweigten C_{12} - C_{18} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{12} - C_{18} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12} - C_{18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

Weitere geeignete Anionenside sind auch die Salze der Alkylsulfatbernsteinsäuren, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{12} - C_{18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegrenzter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alkylarylsulfatbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behemäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. In Waschmitteltablen bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Waschmittelformkörper 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfate), jeweils bezogen auf das Gewicht der Waschmittelformkörper, enthalten.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt. In denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen natürlichen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12} - C_{18} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{16} - C_{18} -Alkohol mit 7 EO, C_{14} - C_{16} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12} - C_{14} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{14} - C_{16} -Alkohol mit 3 EO und C_{12} - C_{14} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können, bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingegrenzte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden, Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder aus alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 581217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/135,3 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside umfassen der allgemeinen Formel $R(OG)_n$ in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol für das für eine Glykoseinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad n liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 1,5 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglycoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycolrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n -Alkylrest ist.

Die Tabletten können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Waschmitteltablen enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Tabletten eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um Bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Selenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tri- und Tetra-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Aminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme können solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Formkörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Zu den am häufigsten verwendeten Enzymen gehören Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Proteasen. Bevorzugte Proteasen sind z. B. BLA[®] 140 der Fa. Biotin, Optimase[®]-M-440 und Opticase[®]-M-250 der Fa. Solvay Enzymes, Maxacel[®] CX und Maxaperr[®] oder Isperase[®] der Fa. Gist Brocades oder auch Savinase[®] der Fa. Novo, besonders geeignete Cellulasen und Lipasen sind Celluzy[®] 0,7 T und Lipolase[®] 30 T der Fa. Novo Nordisk. Besondere Verwendung als Amylasen finden Duramyl[®] 60 T und Termamyl[®] 60 T der Fa. Novo, Amylase-EP[®] der Fa. Solvay Enzymes oder Maxamyl[®] P50 30 der Fa. Gist Brocades. Auch andere Enzyme können verwendet werden.

Die Tabletten können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-amino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl)-6-amino-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolamino-Gruppe, eine Methylamino-Gruppe, eine Aminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Farb- und Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Formkörpern zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Weichheitsleistung ein visuell und sensorisch typisches und unverwechselbares Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclohexenaldehyd, Hydroxycitronellal, Linal und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Ionone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zitrusblütenöl, Lindenblütenöl, Wacholderbeereöl, Veilchenöl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Tabletten an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe mit Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Duftstoffen versetzt werden können.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie gegen ausgeprägte Substanztätigkeit gegenüber Textilfasern, in diese nicht anzufärben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tabletten, die badedarmstärkende und ggf. weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungs Mitteln enthalten, oder Phasen derartiger Tabletten, dadurch gekennzeichnet, daß ein pulverförmiges bis granuläres Adhäsiv, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines, schichtförmiges Silicat der allgemeinen Formel (I)

Bei dem Builder-Additiv handelt es sich dabei um das bereits weiter oben beschriebene Additiv. Da bei der hier beschriebenen Herstellverfahren genau solche Tabletten bzw. Phasen von Tabletten erhalten werden sollen, wie sie ebenfalls bereits weiter oben beschrieben wurden, versteht es sich von selbst, daß auch die bereits bei den Tabletten beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen, entsprechend auch bevorzugt in dem Verfahren hergestellt werden.

- 5 Wie ebenfalls bereits weiter oben erwähnt, enthalten die erfindungsgemäßen Tabletten die erfindungsgemäßen Builder-Additive je nach Verwendungszweck in variierenden Mengen. Völlig analog sind auch erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen das Builder-Additiv in Mengen von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 25 bis 55 Gew.-% und insbesondere in Mengen bis 45 Gew.-% eingesetzt wird.

- Bereits die Vorgemische, die das beschriebene Builder-Additiv enthalten, weisen Vorteile auf. Diese Vorgemische weisen eine sehr gute Rieseltätigkeit auf, die eine gleichmäßige Befüllung des Füllschuhs erlaubt, und damit eine gleichmäßige Qualität der Herstelltabletten sicherstellen hilft. Weiter verklumpt das Vorgemisch kaum und backt, den entsprechend auch nicht an den Wänden der Tablettenpresse an. Darüber hinaus erlaubt das erfindungsgemäße Builder-Additiv ein Verpressen des Vorgemisches bei moderaten Drücken. Dies führt zu einer Schonung der Tablettenwerkzeuge und erhöht deren Lebensdauer.

- 15 Je nach Anwendungszweck wird das Builder-Additiv mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln abgemischt und zum Formkörper verpreßt. Hierbei sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Builder-Additiv mit mindestens einem Sauerstoffbleichmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, der organischen Persäuren und Wasserstoffperoxid vermischt wird. Die betreffenden Bleichmittel wurden weiter oben beschrieben.

- 20 Vorzugsweise wird die Bleichleistung von bleichmittelhaltigen Formkörpern wie Wasserenthärtartabletten, Waschmitteltabletten oder Bleichmitteltabletten durch den Einsatz von Bleichaktivatoren gesteigert. So sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, in denen das Builder-Additiv mit mindestens einem Bleichaktivator, bevorzugt aus der Gruppe der mehrfach acylierten Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylenhydriammin (TEAD), der N-Acylamide, insbesondere N-Nonylacylamin (NNA), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonyl- oder Isononyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) und/oder der bleichverstärkenden Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt aus der Gruppe der Mangan- und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobaltammonium-Komplexe, der Cobaltacetat-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder des Mangans und/oder des Mangansulfats vermischt wird.

- 30 Wie bereits weiter oben erwähnt, können die erfindungsgemäßen Tabletten oder Phasen von Tabletten weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten, so daß bevorzugte Verfahrensvarianten analog auszuführen sind.

Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß das Vorgemisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stoffmittel, Duftstoffe, Parfümaräger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikone, Antiredpositionsmitel, optischen Aufheller, Vergraugungsinhibitoren und Farbübertragungsinhibitoren enthält.

- 35 Vor der Verpressung des teilchenförmigen Vorgemisches zu Formkörpern kann das Vorgemisch mit feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln "abgepulvert" werden. Dies kann für die Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften sowohl des Vorgemisches (Lagerung, Verpressung) als auch der fertigen Tabletten von Vorteil sein. Feinteilige Abpuderungsmittel sind im Stand der Technik bekannt, wobei zumeist Zeolithe, Silicate oder andere anorganische Salze eingesetzt werden. Bevorzugt wird das Vorgemisch jedoch mit feinteiligem Zeolith "angepulvert", wobei Zeolithe vom Faujasit-Typ bevorzugt sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "Zeolith vom Faujasit-Typ" alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden (Vergleiche Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Neben dem Zeolith X sind also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist. Auch Mischungen oder Cokristallate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind als Abpuderungsmittel einsetzbar, wobei es von Vorteil ist, wenn mindestens 50 Gew.-% des Abpuderungsmittels aus einem Zeolithen vom Faujasit-Typ bestehen.

- 40 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Intormbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matze zwischen zwei Stempeln zu einer festeren Kompakta verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verformung, plastische Verformung, plastische Verformung und Ausformen.

- 45 Zunächst wird das Vorgemisch in die Matze eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des oberen Stempels und die Form des Füllwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemisches erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches nacheinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. 50 Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird mehr oder weniger Vorgemisch verschleudert, so daß es

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Ein- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Pressvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der obere Stempel an einer Exzenterseibe befestigt ist, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Pressstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenterseibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzentertablettenpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlaufftafelstempelpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizenstisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizenstisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizenstisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenanartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Betätigung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Betätigen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Betätigung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Fallschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vormisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vormisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeiröhlen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Drackrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mamel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hoyer GmbH, Weil, KILIAN, Köln, KOMAGI, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag-Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Counton N. V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HDP 630 der Firma LAIBS.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erlaubt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Färzelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa $0,5 : 2$ bis $2 : 0,5$ bevorzugt ist. Man teilsubtile Hydraulikpressen, Iszentrierpressen oder Rundlaufpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartigen Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführung des Forkkörpers ist in ihren Dimensionen der Einspaltkammer von handelsüblichen Handduschwaschmaschinen angepaßt, so daß die Forkkörper ohne Dosenhülse direkt in die Einspaltkammer eingelegt werden können, wo sie sich während des Einspaltvorganges auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Wasser- oder Wassertabletten über eine Dosenhülse möglich und notwendig, wenn eine Vorbehandlung bevorzugt ist.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder fadenartige Struktur mit abwechselnd dicken und dünnen, kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Stützbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelartigen" Formkörperswasmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten langsschnitts mit einem anderen verbunden sind, verwirklicht werden.

Die in der ersten Tabelle dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die in der ersten Phase der Untersuchung ermittelten Unterschiede zwischen den Gruppen hinsichtlich der Konzepte der Fortkopierenthaltung sind, die sich wechselseitig gegenseitig beeinflussen, so ist es möglich, die erste Kategorie in der

schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamere lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abgereagert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schichten an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schichten durch die jeweils weiter außen liegenden Schichten erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schichten führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hülsenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Tinkspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Wischflotte gegeben wird, eingesetzt werden können, vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Zusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedust werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

Nach dem Verpressen weisen die Tabletten eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Maßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi D t}$$

Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DfS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Beispiele

Aus den in Tabelle 1 angegebenen Inhaltsstoffen wurden auf einer Rundläuferpresse (Fa. Fette) Wasserentharter-Tabletten hergestellt. Dazu wurden die einzelnen Komponenten vermischt und mit einem Preßdruck gemäß Tabelle 2 verpreßt. Alle Tabletten besaßen ein Gewicht von 18 g, der Preßdruck wurde so gewählt, daß alle Tabletten die gleiche Höhe aufwiesen. In den erfindungsgemäßen Beispielen E1 bis E3 wurde dabei ein Schichtsilicat-Polymer-Compound eingesetzt. Dieses Compound entstand bei einer Umsetzung von SKS-6® (Fa. Clariant) mit einem Terpolymer gemäß der Offenbarung der Patentanmeldung EP-A-849 355. Dabei wurde das verwendete Terpolymer gemäß der Offenbarung der WO 94/15978 aus 80 Gew.-% Acrylsäure und Maleinsäure im Gewichtsverhältnis 7:3 sowie 20 Gew.-% Vinylacetat hergestellt und anschließend im sauren Milieu verseift (Handelsprodukt der Fa. Stockhausen). Das resultierende Builder-Additiv enthält 71 Gew.-% SKS-6, 20 Gew.-% des Terpolymeren sowie 9 Gew.-% Wasser. In dem Beispiel 1.2 wurde ebenso wie in den Vergleichsbeispielen auch Copolymer, wobei es sich um ein Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer handelt, eingesetzt (Sokalan CP5®, Handelsname der Fa. BASF). Die Vergleichsbeispiele V1 und V3 enthielten Schichtsilicat in Form von SKS 6 Pulver. Weiter enthielten die Vergleichsbeispiele mikrokristalline Cellulose als Sprengmittel sowie ein Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 4000 g/mol als Tablettierhilfsmittel. Das in den erfindungsgemäßen Beispielen eingesetzte Paraffinöl dient genau wie das in den Vergleichsbeispielen eingesetzte Polyethylenglykol mit einer Molmasse von 400 g/mol als Staubbindemittel. Differenzen zu 100 Gew.-% in Tabelle 1 resultieren von zusätzlich enthaltenem Wasser und Salzen.

In den erfindungsgemäßen Beispielen können Tabletten größerer Härte und Kantenbruchstabilität als in den Vergleichsbeispielen bei geringeren Preßdrücken erhalten werden. Dabei wiesen die erfindungsgemäßen Tabletten vergleichbare Auflöszeiten wie die Vergleichsversuche auf. Auch wurden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Tabletten weniger Abbrackungen an den Tinkspülbehältern und in der Matrice beobachtet (siehe Tabelle 2).

Tabelle 1

Zusammensetzung der Tabletten [Gew.-%]

	E1	E2	E3	V1	V2	V3
Citronensäure	21	26	28	21	16	14
Bicarbonat	30	34	42	30	25	20
Citrat	-	-	-	-	-	35
Natriumperborat-monohydrat	4	-	-	-	-	-
Paraffinöl	1	1	1	-	-	-
PEG 400	-	-	-	1	1	1
PEG 4000	-	-	-	3	5	4
Mikrokristalline Cellulose	-	-	-	6	7	7
Zeolith	-	-	-	-	30	-
Copolymer	-	5	-	9	8	14
Schichtsilicat (Pulver)	-	-	-	30	-	5
Schichtsilicat-Polymer-Compound	44	34	29	-	-	-

Die Härte der Tabletten wurde durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde. Die Messung erfolgte auf einem Härteprüfgerät CT5 (Fa. Holland) mit Stempeldurchmessern von 8 mm.

Der Kantenbruchtest erfolgte in einem rechteckigen Plastikbehälter mit Kantenlängen von 18 auf 14 auf 22 cm. Es wurden 5 Tabletten in diesen Behälter eingewogen und 1 Minute lang mit 40 U/min rotieren gelassen. Danach wurden die Tabletten erneut gewogen und als Ergebnis das Gewicht der Tabletten nach dem Versuch in Prozent des Gewichts der Tabletten vor dem Versuch angegeben (Tabelle 2).

Der Auflösetest im Becherglas wurde bei 20°C durchgeführt. Dazu wurde eine Tablette mit der Dimension 14,8 × 34,4 mm auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 0,6 × 0,6 cm vorgelegt und dieses Sieb in ein mit Wasser gefülltes 1000-ml-Becherglas gehängt. Unter Rühren wurde die Zeit gemessen, bis zu der die Tablette durch das Sieb gefallen ist.

Zum Auflösetest in der Waschmaschine wurden drei Tabletten in eine mit Wasche gefüllte Waschmaschinentrommel gelegt. Anschließend wurde die Maschine im 30°C-Waschprogramm ohne Vorwäsche gestartet. Gestoppt wird die Zeit, sobald das Umwälzen der Trommel begann. Der Waschvorgang wurde dann nach 1 bzw. 2 bzw. 3 bzw. 4 bzw. 5 min abgebrochen und das Wasser abgepumpt. Als Auflösezeit wurde dann die Zeit ermittelt, nach der keine Rückstände von den Tabletten mehr gefunden werden konnten. Bei den in Tabelle 2 angegebenen Werten handelt es sich jeweils um Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

Die Anbackungen an der Tablettenpresse wurden visuell beurteilt. Der Beurteilung lag dabei folgender Schlüssel zugrunde: sehr gut (++) keine nennenswerten Anbackungen; gut (+) sichtbare Anbackungen, beeinträchtigen jedoch die Tablettierung nicht; befriedigend (0) sichtbare Anbackungen, in geringem Umfang Beeinträchtigung der Tablettierung; schlecht (-) massive Beeinträchtigung der Tablettierung.

Die experimentellen Daten der einzelnen Tablettenserien zeigt Tabelle 2.

sehen, Aufheller, Vergrauungsinhibitoren und Farbbübertragungsinhibitoren enthält.

12. Verfahren zur Herstellung von Tabletten, die Buildersubstanzen und ggf. weitere Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten, oder Phasen derartiger Tabletten, dadurch gekennzeichnet, daß ein pulverförmiges bis granulares Additiv, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silicat der allgemeinen Formel (I)



worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 2,2 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure enthält, mit weiteren Buildersubstanzen und gegebenenfalls Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln zu einem Vörmisch vermisch wird und dieses Vörmisch ohne den Zusatz zusätzlicher Sprengmittel, die keine Builderwirkung aufweisen, und mit maximal 2 Gew.-% Tablettierhilfsmittel zu Tabletten oder Phasen von Tabletten verpreßt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Builder-Additiv in Mengen von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 25 bis 55 Gew.-% und insbesondere in Mengen bis 45 Gew.-% eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Builderadditiv eingesetzt wird, welches 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% und insbesondere 65 bis 85 Gew.-% kristallines schichtförmiges Silicat der Formel (I), 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 10 bis 25 Gew.-% (co-)polymere Polycarbonsäure und 4 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 7 bis 12 Gew.-% Wasser enthält, wobei die (co-)polymere Polycarbonsäure eine Molmasse von 1000 bis 100000 g/Mol, vorzugsweise von 2000 bis 75000 g/Mol, insbesondere von 2000 bis 35000 g/Mol aufweist und der Neutralisationsgrad der Säuregruppen 0 bis 90%, vorzugsweise 10 bis 80% und insbesondere 30 bis 70% beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Vörmisch zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schaum-inhibitoren, Silikonole, Antiredepositions-mittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren und Farbbübertragungsinhibitoren enthält.

16. Verwendung eines pulverförmigen bis granularen Additivs, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silicat der allgemeinen Formel (I)



worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 2,2 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure enthält, als Tablettierhilfs- und Sprengmittel in Tabletten oder einzelnen Phasen von Tabletten.

- Leerseite -